

PAT-NO: JP401202492A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01202492 A

TITLE: TRANSFER SHEET WITH HARDENABLE PROTECTIVE  
LAYER AND  
TRANSFER METHOD

PUBN-DATE: August 15, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

DOI, TOMIO

IKEMOTO, SEISHI

TSUKADA, MASAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON PRINTING CO LTD

N/A

APPL-NO: JP63026885

APPL-DATE: February 8, 1988

INT-CL (IPC): B41M005/26

US-CL-CURRENT: 428/459, 428/914, 503/227

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent a protective layer from flowing or being needlessly deformed and prevent the gloss of a thin metallic film layer from being lowered after transfer, by providing the protective layer by use of an ionizing radiation- curable resin which is solid at normal temperature in an uncured state and is thermoplastic, and setting the protective layer in a half-cured state.

CONSTITUTION: A transfer sheet comprises a protective layer and at least a thin metallic film layer provided sequentially on a releasable side of a releasable sheet. The protective layer, for protecting the layer therebeneath

after transfer, comprises a half-cured layer of an ionizing radiation-curable resin which is solid at normal temperature in an uncured state and is thermoplastic. Since the protective layer of the transfer sheet is preliminarily half-cured, the layer has high heat resistance, and is prevented from flowing by being melted by the heat at the time of transferring, with the result of affecting the thin metallic film layer to lose the metallic luster. In addition, since the protective layer is not completely cured, it retains transferability to a rugged surface, and can be cured after the transferring.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-202492

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月15日

B 41 M 5/26

E-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬化性保護層を有する転写シートおよび転写方法

⑯ 特 願 昭63-26885

⑰ 出 願 昭63(1988)2月8日

⑱ 発 明 者 土 井 富 雄 京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町24  
⑱ 発 明 者 池 本 精 志 京都府京都市右京区嵯峨広沢南下馬野町24  
⑱ 発 明 者 塚 田 正 樹 京都府京都市上京区堀川通一条上る堅富田町423  
⑲ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 小西 淳美

PTO 2003-3842

S.T.I.C. Translations Branch

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化性保護層を有する転写シートおよび転写方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 離型性シートの離型性面に、未硬化状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性である電離放射線硬化性の樹脂がハーフキュアした硬化性層からなる、転写後に下層を保護する保護層と、少なくとも金属薄膜層とを順に有する転写シート。

(2) 硬化性層と金属薄膜層との間に、熱可塑性樹脂からなる層を有することを特徴とする請求項1記載の転写シート。

(3) 請求項1又は2記載の転写シートを用いて被転写体の表面に転写し、その後、電離放射線を照射して、転写された保護層を架橋硬化させることを特徴とする転写方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、表面強度の優れた保護層を転写で形成できる転写シートと、その転写シートを用いて行なう転写方法とに関するものである。

〔従来の技術〕

転写シートの、転写後に最も表面側に来る側の層を硬化性の樹脂を素材として作り、転写後の絵柄等を摩耗や化学薬品による劣化から守ることは今までにも試みられている。特に、保護層を紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂を素材として作ると、硬化の際に熱を必要とせず、硬化が容易に行なえる利点がある。

しかし、通常の紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂は、未硬化の状態では粘着性を帯びているので、塗布や印刷後に次の層を設けることが難しいが、硬化させてから次の層を設けようとする、密着性の点で問題があった。

また、得られた転写シートは保護層が硬化していて転写シート全体の剛性が高いため、平らな板状の表面に転写するには差し支えないが、保護層が変形しにくいために凹凸のある表面に

転写することは難しかった。

そこで、未硬化状態において常温で固体であり、且つ、電離放射線硬化性の樹脂を使用して、保護層を設けることが試みられた。このような樹脂は溶剤に溶解して塗布・印刷により保護層を設けることが可能で、また、保護層を設けた後に電離放射線を照射しなくても、次の層の塗布・印刷が可能で密着性もある上、熱可塑性樹脂と同様に變形し得るから、凹凸がある表面にも転写可能で、得られた転写シートを用いて転写した後に、電離放射線を照射して保護層を硬化させ、表面の物理的・化学的強度を向上させることができる。

ところが、上記のような保護層は、転写シート上では未硬化で、耐熱性は熱可塑性樹脂並みかそれよりも劣るから、転写の際の熱が多すぎると保護層が溶融して流動し、金属薄膜層にも影響を与える結果、金属薄膜層の金属光沢が鈍くなる欠点がある。

(発明が解決すべき課題)

「その転写シートを用いて被転写体の表面に転写し、その後、電離放射線を照射して、転写された保護層を架橋硬化させることを特徴とする転写方法」

をも含むものである。

(作用)

この発明によれば、転写シートの保護層は予めハーフキュアしてあるので耐熱性が高く、転写時の熱により保護層が溶融して流動し、そのために金属薄膜層に影響を与えて金属光沢が失われることが防止される。

しかも、保護層は完全には硬化してないので凹凸面への転写性も有しており、転写後に保護層を硬化させることができる。

(構成の具体的説明)

この発明の転写シートは、最も単純には、離型性シート、保護層、および金属薄膜層の3つの層からできている。転写シートの他の構造については、後の説明する。

離型性シート

この発明の課題は、「未硬化状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性である電離放射線硬化性の樹脂」を使用することにより、保護層を設ける際の上記の欠点を解消することである。

(課題を解決するための手段)

この発明では、「未硬化状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性である電離放射線硬化性の樹脂」を使用して保護層を設け、しかも、該保護層をハーフキュアの状態とすることにより、上記の課題を解決することができた。

即ち、この発明は、

「離型性シートの離型性面に、未硬化状態において常温で固体であり、且つ、熱可塑性である電離放射線硬化性の樹脂がハーフキュアした硬化性層からなる、転写後に下層を保護する保護層と、少なくとも金属薄膜層とを順に有する転写シート」

を要旨とし、また、

離型性シートの素材は、原則として、この種の転写シートに使用されているものであればよく、その厚みとしては通常5～200 $\mu$ mが好ましく、更に好ましくは12～50 $\mu$ mである。

具体的に例を示すと、ポリエチレンテレフタレート(いわゆるポリエステル)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミドなど、の合成樹脂のフィルム、紙、合成紙などである。これらは必要によりラミネートして使用できる。

離型性シートの表面の凹凸は、転写したときに保護層の裏面の凹凸を決めるものである。転写された後の表面をミラー(鏡)面としたいときには、これらの離型性シートの表面はミラー面としなければならない。また、装飾用途においては、しばしば、マットな表面が要望されるので、そのときは、離型性シートとしてマット剤盛り込み、サンドブラスト法、もしくはケミカルエッチングなどにより鏡の状態を調整したマットフィルムを使用するのがよい。

離型性シートは上記のような素材からなるも

の以外でも、離型性層を別に設けて表面を離型性にしたものでもよい。

この離型性層は転写の際に転写シートの基体シートから保護層の剝離を可能にする成分を有し、具体的には適宜なベヒクル(ベヒクルの例は通常のインキ組成物のベヒクルとして後記するものと同じ)単独もしくは必要に応じてさらにワックス、シリコーンなどの離型性物質を添加してつくれば良い。

#### 保護層

保護層は、未硬化の状態では常温で固体であり、かつ、熱可塑性、溶剤溶解性を有していながら、塗装及び乾燥によって見かけ上、あるいは、手で触ったときにも非流動性であり、かつ非粘着性である塗膜を与える電離放射線硬化性樹脂を材料として形成され、かつ、ハーフキュアしているものである。

このような樹脂としてはラジカル重合性不飽和基を有する熱可塑性の次の2種類の樹脂がある。

ジリジニルプロピオン酸アシル等。

⑤アミノ基を有する単量体：(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等。

⑥スルホン基を有する単量体：2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等。

⑦イソシアネート基を有する単量：2, 4-トルエンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの1モル対1モル付加物等のジイソシアネートと活性水素を有するラジカル重合性単量体の付加物等。

⑧更に、上記の共重合体のガラス転移点を調節したり、硬化膜の物性を調節したりするために、上記の化合物と、この化合物と共重合可能な以下のような単量体とを共重合させることができる。このような共重合可能な単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エ

(1) ガラス転移温度が0~250℃のポリマー中にラジカル重合性不飽和基を有するもの。さらに具体的には以下の化合物①~④を重合、もしくは共重合させたものに対し後述する方法(a)~(d)によりラジカル重合性不飽和基を導入したものをを用いることができる。

①水酸基を有する単量体：N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等。

②カルボキシル基を有する単量体：(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート等。

③エポキシ基を有する単量体：グリシジル(メタ)アクリレート等。

④アジリジニル基を有する単量体：2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート、2-ア

チル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

次に上述のようにして得られた重合体を以下に述べる方法(a)~(d)により反応させ、ラジカル重合性不飽和基を導入することによって、電離放射線硬化性樹脂が得られる。

(a)水酸基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、(メタ)アクリル酸等のカルボキシル基を有する単量体等を縮合反応させる。

(b)カルボキシル基、スルホン基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量体を縮合反応させる。

(c)エポキシ基、イソシアネート基あるいはアジリジニル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、前述の水酸基を有する単量

体もしくはカルボキシル基を有する単量体を付加させる。

(4) 水酸基あるいはカルボキシル基を有する単量体の重合体または共重合体の場合には、エポキシ基を有する単量体あるいはアジリジニル基を有する単量体あるいはジイソシアネート化合物と水酸基含有アクリル酸エステル単量体の1対1モルの付加物を付加反応させる。

上記反応を行なうには、微量のヒドロキノンなどの重合禁止剤を加え乾燥空気を送りながら行うことが望ましい。

(2) 融点が常温(20℃)〜250℃であり、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物。具体的にはステアリルアクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、トリアクリルイソシアヌレート、シクロヘキサンジオールジアクリレート、シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、スピログリコールジアクリレート、スピログリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、この発明においては前記(1)

アクリレート、ソルビトールテトラグリシジルエーテルテトラ(メタ)アクリレートなどを用いることができ前記した共重合体混合物の固形分100重量部に対して、0.1〜100重量部で用いることが好ましい、また、上記のものは電離放射線により充分に硬化可能であるが、紫外線照射で硬化させる場合には、増感剤としてベンゾキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、などのベンゾインエーテル類、ハロゲン化アセトフェノン類、ピアセチル類などの紫外線照射によりラジカルを発生するものも用いることができる。

#### ハーフキュア

上記のような材料からなる保護層は、この出願の発明においては、ハーフキュアしたものである。

ここで、ハーフキュアとは、硬化性層が反応を完了していない状態を言い、紫外線硬化性樹脂の場合は、一部の光開始剤が開裂して既に反応しているけれども未開裂状態の開始剤が残存

および(2)を混合して用いることもでき、さらにそれらに対してラジカル重合性不飽和単量体を加えることもできる。このラジカル重合性不飽和単量体は電離放射線照射の際、架橋密度を向上させ、耐熱性を向上させるものであって、前述の単量体の他にエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)

している状態を示す。

ハーフキュアの程度は、その後、電離放射線を照射すると、性能が飛躍的に向上し得る程度を言い、比較的低い硬化度合いでよく、一例として、80W/cmの高圧水銀灯の下を、搬送速度50mm/minの条件で10回通過させることにより完全硬化し、メチルエチルケトンで200回ラビングして異常のないものが得られるときに、同じ高圧水銀灯下を30mm/minで1回通過させたときに得られる硬化の度合いであり、このときは、メチルエチルケトンで10回ラビングすると皮膜が溶解し始める程度である。

或いは、ハーフキュアの程度は、必要とされる性能を考慮して決められる。

例えば、未硬化状態でガラス転位点が50℃の塗料を用いた場合、転写の際に与えられる熱が70℃であるとする、転写時の熱で保護層が溶解して流動するから、ガラス転位点が80℃になる程度に硬化させて、流動を防止することができる。このように、転写シート上の保護

層の硬化状態は、未硬化と完全硬化の中間で、使用時の転写シートにかかる温度では十分な耐熱性が維持できるように決めることができる。

このハーフキュアに要する照射線量は転写シートの使用温度に応じて任意に設定でき、好ましくは完全硬化に必要な照射線量の1～80%、より好ましくは1～50%である。

ハーフキュア、および転写後に保護層を完全硬化させるために用いる電離放射線は、特に限定すべきものでなく、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、もしくは低圧水銀灯などから得られる紫外線、または、タンゲステンフィラメントなどを用いた加速機のカーテン型のものや走査型などの電子線源から得られる電子線射が使用できる。

なお、ハーフキュアを行なう際の電離放射線の照射は、離型性シート側からでも反対側からでもいずれでもよいが、離型性シートが着色されているか若しくは不透明である場合であって紫外線を用いるときは、離型性シートとは反対

と、より一層の美観が得られる。

また、金属薄膜層が部分的に設けられるときには、金属薄膜層のない部分には検柄層が見えるよう検柄層を配置してもよい。

検柄層は通常、保護層の上に直接に、あるいは他の層を介して間接に設け、インキの種類も用途、転写シートの構造を考慮して決めればよい。通常のインキは、ベヒクルに顔料もしくは染料の着色剤、可塑剤、安定剤、そのほかの添加剤、または、溶剤もしくは希釈剤などを用いて、混練したものである。

インキの成分のうち、接着性に関連のあるバインダーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリルもしくはメタクリルモノマーの単独共重合体もしくはこれらモノマーを含む共重合体、ポリスチレン、ポリα-スチレンなどのスチレン樹脂及びスチレン共重合樹脂、酢酸セルロース、塩化ビニル、ポリエステル樹脂などの、好ましくはア

側から照射するのがよい。

また、完全硬化を行なう際の紫外線もしくは電子線の照射は、エネルギーの有効利用の点から離型性シートとは反対の側から行なうのが好ましい。

#### 金属薄膜層

被転写体の表面に金属膜の外観を与えるための層であり、金属薄膜層を作る素材としては、アルミニウム、クロム、錫、銀、銅、金などがあり、厚みは通常、400～600Å程度である。金属薄膜層は必要に応じ、模様状とすることができ、例えば、水溶性のパターンを設けた後に金属薄膜を設け、その後に水を作用させる方法や、金属薄膜を先に設けた後にレジストパターンを設け、その後に酸やアルカリを作用させる方法により模様状とする。

#### 検柄層

検柄層は転写により、被転写体に検柄を与えるためのものであり、必ずしも必要ではない。検柄層を保護層と金属薄膜層の間に設けておく

ルコール不溶性樹脂の一種もしくは2種以上を選択して使用する。

これらの樹脂は、必要により希釈して塗布に適した粘度とした後、公知のコーティング方法例えば、リバースロールコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、キスコーティング、ブレードコーティング、スミーズコーティングなどにより、コーティングする。

この発明の転写シートにおいて、他の層を設ける方法も概ね同じであり、ただし、層を模様状に設けるとときには印刷手法を用いる。

転写シートの構造は、基本的には以上の通りであるが、さらに必要により、以下のような各層を設けることができる。

#### 溶剤揮散型の樹脂の層

保護層に直接に接する層、例えば金属薄膜層を設けるのに先立って、硬化性層との間に、熱可塑性樹脂などの溶剤揮散型の樹脂の層を設けてもよい。

溶剤揮散型の樹脂としては次層の金属薄膜と

の接着性のよいものを選ぶのがよい。

#### 接着剤層

接着剤層は、金属薄膜層（もしくは追加されたほかの層）と被転写体との接着性を向上させるときに用い、一般的には、感熱接着剤を用いるとよく、材料としては公知のものが使用できる。

#### 転写方法

この発明の転写シートは、被転写体に適宜な方法で転写した後、電離放射線を照射して転写された保護層を完全に硬化させることにより、被転写体の表面に完全硬化した皮膜を作ることができる。このとき、離型性シートを剥がしてから照射する場合と、照射後に剥がす場合とがある。

転写方法としては、例えば、①加熱により被転写体に金属薄膜層（場合によっては金属薄膜層上に更に重ねて設けられている他の層）を熱圧着させて、保護層と共に転写を行なう熱転写法、②転写シートと被転写体との間に、溶剤も

ール共重合体フィルム、アイオノマーなど、③木質基材、例えば、木、合板、パーティクルボードなど、④石膏系基材、例えば、石膏ボード、石膏スラグボードなど、⑤繊維セメント板、例えば、パルプセメント板、石棉セメント板、木片セメント板など、⑥その他、GRC及びコンクリート、鉄、アルミニウム、銅などの金属箔もしくはシート、並びに、以上の①～⑥の各素材の複合体など。

或いは、各種の成型品も被転写体として使用でき、成型品の素材としては上記の化粧材基材と重複するがつぎのようなものか例示できる。

AAS樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、アミノ樹脂、酢酸セルロース・酪酢酸セルロース・エチルセルロースなどのセルロース樹脂、アクリル樹脂、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、MBS樹脂、メタクリル-スチレン共重合体、ニトリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポ

しくは樹脂の溶剤溶液からなる活性化液を介在させて行なう溶剤活性転写法、③射出成形の際に金型中に転写シートを載置しておき、射出樹脂の熱と圧力とにより、成形と同時に転写を行なわせる成形同時転写法などが例示できる。

#### 被転写体

この発明の硬化性保護層を有する転写シートを使用して転写を行なう際の被転写体としては種々のものが使用でき、例えば次のようなものである。

化粧材基材などに使用される、①紙、例えば、晒クラフト紙、チタン紙、リントー紙、板紙、石膏ボード紙など、②プラスチックフィルム、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレンビニルアルコ

リアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリフェニレンオキシッド樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル変性ポリ塩化ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などのプラスチック成型品。

鉄、アルミニウム、銅、ステンレスなどの金属の押し出し成型品。

上記のうち、プラスチック成型品に転写するには、既に成形された成型品に転写する方法もあるが、成型品を製造する際に転写する前記成形同時転写法もある。

これら被転写体の被転写面には必要により、被転写体表面の素材に合わせた前処理を施してもよく、例えば、プライマー処理、コロナ処理などの接着性号証のための前処理、塗装その他による下地色の調整処理、目止め処理、セメン



トなどのアルカリ性基材におけるアルカリ滲出防止処理などである。

〔発明の効果〕

この発明によれば、転写シート上の保護層はハーフキュアしてあるので、未硬化の状態に比べて耐熱性が高く、転写の際に加えられる熱により保護層の流動や不必要な変形を防止することができ、従って、金属薄膜層に影響を与えることなく転写ができるから、転写後の金属薄膜層の光沢が低下することがない。

しかも、転写後の電離放射線の照射により完全硬化した保護層とすることができる。

〔実施例〕

離型性フィルムとしてポリエステルフィルム（麗光樹脂製、ラスアート、厚み $25\mu\text{m}$ ）を用い、その片面にメラミンアクリレート系紫外線硬化樹脂（三菱油化樹脂製、商品名ユビマーLZ-075）をメチルエチルケトンで希釈したものをグラビアコーティングによりコーティングし、 $100^\circ\text{C}$ の熱風で乾燥し、皮膜を固化させ

（塗布厚み $6\mu\text{m}$ ）、続いて、溶剤揮散過樹脂層として、ウレタン系樹脂塗料（昭和インク樹脂製）を皮膜の厚みが $1\mu\text{m}$ になるよう、グラビアコーティング法によりコーティングした。

2層のコーティングを済ませたポリエステルフィルムを、 $30\text{m}/\text{min}$ の速度で、高圧水銀灯（ $160\text{W}/\text{cm}$ 、オゾン有りタイプ）の下をコーティングの施していない側から紫外線が照射されるようにして通過させ、上記紫外線硬化樹脂の皮膜をハーフキュアさせた。

次いで、アルミニウムを真空蒸着法により厚みが $500\text{\AA}$ になるよう薄膜状に形成し、更にアルミニウム薄膜上にアクリル系感熱接着剤（昭和インク樹脂製）を $2\mu$ の厚みになるよう塗布した。

得られた転写シートを、AS板に、表面温度 $200^\circ\text{C}$ の熱ローラを用いて転写し、転写後、ポリエステルフィルムを剥がした。

その後、AS板の転写された面に高圧水銀灯（オゾン有り、 $80\text{W}/\text{cm}$ ）を用いて5秒間

紫外線照射し、保護層を完全に硬化させた。

このようにして得られた成型品は金属薄膜層の金属光沢が優れており、更にスチールウール $\#0000$ で擦っても傷が付かないものであった。

比較のため、上記で用いた転写シートと同様に製造し、但し保護層のハーフキュアを行わず未硬化のままとした転写シートを使用すると、転写後には金属光沢が消失した。

出願人 大日本印刷株式会社

代理人 弁理士 小西 淳 美



PTO 03-3842

CY=JA DATE=19890815 KIND=A  
PN=01-202492

TRANSFER SHEET WITH CURABLE PROTECTIVE LAYER AND TRANSFER METHOD  
[KOKASEI HOGOSO WO YU SURU TENSHA SHI-TO OYOBI TENSHA HOHO]

Tomio Doi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. June 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JA
DOCUMENT NUMBER	(11): 01202492
DOCUMENT KIND	(12): A
PUBLICATION DATE	(43): 19890815
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 63026885
APPLICATION DATE	(22): 19880208
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52): B41M 5/26
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): DOI, TOMIO; IKEMOTO, SEISHI; TSUKADA, MASAKI.
APPLICANT	(71): DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.
TITLE	(54): TRANSFER SHEET WITH CURABLE PROTECTIVE LAYER AND TRANSFER METHOD
FOREIGN TITLE	[54A]: KOKASEI HOGOSO WO YU SURU TENSHA SHI-TO OYOBI TENSHA HOHO

## 1. Title of the Invention

Transfer Sheet With Curable Protective Sheet and Transfer Method  
Claim(s)

(1) A transfer sheet has in the following order on the mold release face of a releasable sheet, a protective layer, which comprises, in an unhardened state, a curable layer with a half-cured ionizing radiation-curable resin which is thermoplastic and a solid body at room temperature, and at least a thin metal film layer.

(2) The transfer sheet of Claim 1 characterized by having a layer, which comprises a thermoplastic resin, between the curable layer and the thin metal film layer.

(3) A transfer method characterized by transferring the transfer sheet in Claim 1 or 2 onto the surface of an object to be transferred and subsequently subjecting the transfer protective layer to curing by crosslinking by irradiating the sheet with ionizing radiation.

## 3. Detailed Specifications

(Field of Industrial Application)

This invention relates to a transfer sheet able to be formed with a protective layer for transfer and with excellent surface strength, and a transfer method performed by using that transfer sheet.

(Prior Art)

Manufacturing a curable resin as the raw material of the layer on the side of a transfer sheet, which is next to the outermost surface side

---

\* Number in margin indicates pagination in the foreign text.

after the transfer, to protect patterns and the like from deterioration caused by rubbing and chemicals after the transfer have been attempted up to now. In particular, by manufacturing a UV-curable resin or electron beam-curable resin as the raw material of the protective layer, there is a merit because curing is carried out instantly without requiring heat during the curing.

However, since conventional UV-curable and electron beam-curable resins were sticky in an uncured state, there was a problem with adhesion because it was difficult to provide the next layer after coating or printing the resin, so providing the next layer was tried after the resin was cured.

Although the protective layer of the resulting protective sheet was cured and the rigidity of the whole transfer sheet was high and it could be transferred to a flat smooth surface, it was difficult for the protective layer to deform, and transfer it to a surface with irregularities. /542

Therefore, providing a protective layer in the uncured state by using an ionizing radiation-curable resin, which is a solid at room temperature, was attempted. It is possible to provide the protective layer by dissolving such a resin in a solvent then coating or printing it. Moreover, when coating or printing of the next layer is possible and it is sticky even without irradiating the protective layer by ionizing radiation after providing it, it is deformable as with a thermoplastic resin, so it also is transferable to a surface with irregularities, the resulting transfer sheet can be transferred, after which the protective layer may be cured by irradiating it with ionizing radiation, thus enabling the physical and chemical strength of the surface to be improved.

However, since the above protective layer is not cured on the transfer sheet and the heat resistance is the same or worse than that of a thermoplastic resin, the protective layer melts and flows if there is too much heat during transfer. As a result, there is a drawback because the metal luster of the thin metal film layer becomes dull.

(Problems to be Solved by the Invention)

The problem of this invention is to eliminate the above-mentioned drawback while providing the protective layer by using a "thermoplastic ionizing radiation-curable which, in the uncured state, is a solid at room temperature."

(Means for Solving the Problems)

In this invention, the above-mentioned problem could be solved by using a "thermoplastic ionizing radiation-curable resin which, in the uncured state, is a solid at room temperature," providing a protective layer, and bringing the protective layer into a half-cured state.

That is, the gist of this invention is "a transfer sheet has in the following order on the mold release face of a releasable sheet, a protective layer, which comprises, in an unhardened state, a curable layer with a half-cured ionizing radiation-curable resin which is thermoplastic and a solid body at room temperature, and at least a thin metal film layer, and moreover, "a transfer method characterized by transferring the transfer sheet thereof onto the surface of an object to be transferred and subsequently subjecting the transfer protective layer to curing by crosslinking by irradiating the sheet with ionizing radiation"

### (Operation)

According to this invention, the heat resistance of the transfer is high since the protective layer is half-cured in advance. The protective layer melts and flows because it is hot during the transfer operation, which therefore, affects the thin metal film layer to enable the metal luster from being lost.

Moreover, the protective layer is not completely cured either, so it also has "transferability" to an irregular surface, and the protective layer can then be cured after the transfer.

### (Specific Description of the Constitution)

The transfer sheet of this invention consists of three 3 layers, i.e., ~~a releasable sheet, protective layer, and thin metal film layer.~~ Another structure of the transfer sheet will be described later.

#### Releasable Sheet

The raw material of the releasable sheet should be one that is used in such a transfer sheet as a general rule. A usual thickness of 5 to 200  $\mu\text{m}$  is preferable for the thickness thereof, but it is more preferably 12 to 50  $\mu\text{m}$ .

An example will now be specifically shown. The releasable sheet is a synthetic resin film, such as a polyethylene phthalate (so-called polyester), polypropylene, polyethylene or polyamide film, paper, synthetic paper, etc. These films can be used by laminating them, as needed.

The irregularities on the surface of the releasable sheet define the irregularities on the surface of the protective layer during the transfer. When one wants the surface to be a mirror surface after the transfer,

the surfaces of these releasable sheets best be a mirror surface. Moreover, since a matte surface is frequently desired in decorative applications, a matte film whose glossy state has been adjusted by means of kneading in of a matting agent, in a sandblasting method, by chemical etching, and so forth best be used as the releasable sheet at that time.

Besides the raw materials mentioned above, the releasable sheet may have a surface that is made releasable by separately providing a /543 releasable layer.

~~This releasable layer~~ has a constituent enabling the protective layer to be peeled from the base material sheet of the transfer sheet at the time of transfer, and specifically, a suitable vehicle (examples of vehicles are the same as those for ordinary ink compositions (postscript)) should be added alone, or if necessary, with a releasable substance, ~~such as wax or silicone.~~

#### Protective Layer

While, in an uncured state, ~~the protective layer is a solid at room temperature,~~ and it is not thermoplastic or soluble in solvents, and due to coating and drying, a releasable curable resin that is also resistant to flow and not sticky apparently or when touched by the finger, is formed as an ingredient, and then half-cured.

There are the following two types of thermoplastic resins having radical polymerizable unsaturated groups for such a resin.

(1) Resins with a radical polymerizable unsaturated group in a polymer having a 0 to 250°C glass transition temperature. More specifically, resins in which a radical polymerizable unsaturated group is introduced



in the below-mentioned methods (a) to (d) can be used for resins in which the following compounds ① to ⑧ are specifically polymerized or copolymerized.

① Monomers with a hydroxyl group: N-methylol (meth)acrylamide, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxybutyl (meth)acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropyl (meth)acrylate, etc.

② Monomers with a carboxyl group: (meth)acrylic acid, (meth)acryloyloxyethylmonosuccinate, etc.

③ Monomers with an ~~epoxy~~ group: glycidyl (meth)acrylate, etc.

④ Monomers with an aziridinyl group: 2-aziridinyl ethyl (meth)acrylate, 2-aziridinyl allyl propionate, etc.

⑤ Monomers with an amino group: (meth)acrylamide, diacetone (meth)acrylamide, dimethylaminoethyl ~~(meth)acrylate~~, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, etc.

⑥ Monomers with a sulfone group: 2-(meth)acrylamide-2-methyl propanesulfonic acid, etc.

⑦ Monomers [misspelled in source] with an isocyanate group: 1:1 adducts of radical polymerizable monomers with 2,4-toluene diisocyanate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, and active hydrogen, etc.

⑧ Furthermore, in order to control the glass transition point of the above-mentioned copolymer and the mechanical properties of the cured film, the above-mentioned compounds, and the following monomers

copolymerizable with this compound may be copolymerized. Methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, isoamyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, and the like can be cited as examples of such copolymerizable monomers.

An ionizing radiation curable resin is obtained next by reacting the aforementioned resulting polymer in the below-mentioned methods (a) to (d) and introducing a radical polymerizable unsaturated group.

(a) The monomer with a carboxyl group, such as (meth)acrylic acid, is subjected to a condensation reaction in the case of polymers or copolymers comprising monomers with a hydroxyl group.

(b) The aforementioned monomers with a hydroxyl group are subjected to a condensation reaction in the case of polymers or copolymers comprising monomers with a carboxyl group and sulfone group.

(c) The aforementioned monomers with a hydroxyl group or monomers with a carboxyl group are added in the case of polymers or copolymers comprising monomers with an epoxy group, isocyanate group or /544 aziridinyl group.

(d) 1:1 adducts comprising a monomer with an epoxy group or a monomer with an aziridinyl group, and an acrylate monomer containing a diisocyanate compound and hydroxyl group are subjected to an addition reaction in the case of polymers or copolymers comprising monomers with a hydroxyl group or carboxyl group.

In order to perform the above-mentioned reactions, it is desirable to add a tiny amount a polymerization inhibitor, such as hydroxyquinone,

to the system.

(2) Compounds with a radical polymerization unsaturated group with a melting point at room temperature (20°C) to 250°C. Stearyl acrylate, stearyl (meth)acrylate, triacryl isocyanurate, cyclohexane diol diacrylate, cyclohexane dioldi(meth)acrylate, spiroglycol diacrylate, spiroglycol (meth)acrylate, and the like are cited specifically. Moreover, in this invention, the aforesaid compounds in (1) and (2) can be used by mixing them. A radical polymerizable unsaturated monomer may be further added to these. This radical polymerizable unsaturated monomer improves the crosslinking density and heat resistance during irradiation with the ionizing radiation. Besides the aforementioned monomers, ethyleneglycoldi(meth)acrylate, polyethylene glycoldi(meth)acrylate, hexanedioldi(meth)acrylate, trimethylolpropanetri(meth)acrylate, trimethylolpropanedi(meth)acrylate, pentaerythritoltetra(meth)acrylate, pentaerythritoltri(meth)acrylate, dipentaerythritolhexa(meth)acrylate, ethyleneglycoldiglycidyl ether di(meth)acrylate, polyethyleneglycoldiglycidyl ether (meth)acrylate, propyleneglycoldiglycidyl ether (meth)acrylate, polypropyleneglycoldiglycidyl ether di(meth)acrylate, sorbitoltetraglycidyl ether tetra(meth)acrylate, and the like may be used; it is preferable to use 0.1 to 100 parts by weight of the aforesaid copolymer mixture per 100 parts by weight of the solid content. Moreover, the above-mentioned compounds are curable enough with ionizing radiation, but when they are cured by UV irradiation, sensitizers which produce radicals due to UV irradiation, like benzoin ethers, such as benzoquinone, benzoin,

and benzoin methyl ether, halogenated acetophenones, biacetals, and the like may be used as the sensitizer.

#### Half-Curing

The protective layer comprising the above-mentioned materials is half-cured in this invention.

Here, half-curing refers to a state in which the curable layer is not completely reacted, and in the case of a UV-curable resin, it indicates a state in which the photoinitiator remains in an uncleaved state even though some of the initiator is cleaved and already reacted.

The extent of half-curing is referred to as the extent to which the performance can be improved rapidly by subsequent irradiation with ionizing radiation, which may be a relatively low degree of curing, e.g., the resulting degree of curing when the protective layer is completely cured by passing it under an 80 W/cm high-pressure mercury lamp ten times at a conveying speed of 5 m/min and no abnormalities are obtained by rubbing it two-hundred times with methyl ethyl ketone, or when it is passed under the same high-pressure mercury lamp once at 30 m/min., and at this time, the extent at which the film starts to dissolve by rubbing it ten times.

Or, the extent of half-curing is determined by considering the required performance.

For example, when a paint with a glass transition point of 50°C is used in an uncured state, it is cured to the extent that the protective layer melts and flows during the transfer if the heat given during the transfer is 70°C, then the flow may be prevented by curing it to a glass transition point of 80°C. As such, the cured state of the protective

layer on the transfer sheet may be determined so that enough heat /545  
resistance can be obtained at the temperature relative to the transfer  
sheet during use between the uncured state and the perfectly cured state.

The irradiation dose required for half-curing may be set arbitrarily,  
depending on the use temperature of the transfer sheet; preferably, it  
is 1 to 80%, and more preferably, 1 to 50% of the irradiation dose required  
for perfect curing.

The ionizing radiation used in order to do half-curing and also perfectly  
cure the protective layer is not limited in particular; ~~UV rays obtained~~  
~~from a high-pressure mercury lamp~~, metal halide lamp, xenon lamp,  
low-pressure mercury lamp, or the like, or an ~~ionizing radiation obtained~~  
~~from an electron beam source~~, such as a curtain-type one of an accelerator  
using a tungsten filament or the like or a scanning-type one, may be used.

Further, the irradiation of ionizing radiation while performing the  
half-curing can be done so from the releasable sheet or from the opposite  
side, but when the releasable sheet is colored or opaque, it best be irradiated  
from the opposite side of the releasable sheet when UV rays are used.

Moreover, from the standpoint of effective utilization of energy  
while performing a complete curing, it is preferable that UV or electron  
beam irradiation be performed from the opposite side of the releasable  
sheet.

#### Thin Metal Film Layer

This is a layer for giving the surface of the object being transferred  
a metal tone appearance. There is aluminum, chromium, tin, silver, copper,  
gold, and the like for the raw material of the thin metal film layer.

The thickness is normally about 400 to 600Å. The thin metal film layer may be made in the form of a pattern, as needed. For example, it is made in the form of a pattern in, e.g., a metal in which the thin metal film layer is provided after providing a water-soluble pattern, and water is allowed to subsequently act on this, or a method in which a resist pattern is provided after first providing a thin metal film, and allowing an acid or alkali to subsequently act on it.

#### Pattern Layer

The pattern layer is used for giving the object being transferred a pattern by means of the transfer but that is not always necessary. An ~~even more attractive appearance is obtained by providing the pattern layer between the protective layer and the thin metal film layer.~~

Moreover, when the thin metal film layer is only partially provided, the pattern layer may be arranged so that it can be seen in the part where there is no thin metal film layer.

~~The pattern layer is provided directly on the protective layer,~~ or indirectly by way of another layer, and the type of ink should be determined by considering the applications for which it is used and the structure of the transfer sheet. A conventional ink is mixed and kneaded with a vehicle by using colorants like pigments or dyes, plasticizers, stabilizers, other additives, solvents, diluents, etc.

Among the ink constituents, one or more homocopolymers comprising acrylic or methacrylic monomers, such as polymethyl methacrylate, polymethyl methacrylate, polymethyl acrylate, and polybutyl acrylate, or a copolymer containing these monomers, a styrene resin and a styrene copolymer resin,

such as polystyrene and poly  $\alpha$ -styrene, cellulose acetate, vinyl chloride, polyester resins, and the like, and preferably, an alcohol-insoluble resin can be selected and used for a binder with appropriate adhesiveness.

If needed, these resins are diluted and adjusted to a viscosity suitable for coating, and subsequently coated in a known-coating method, such as reverse roll coating, roll coating, gravure coating, kiss coating, blade coating, smooth coating, etc.

The method for providing another layer on the transfer sheet of this invention is roughly the same. However, a printing technique is used when the layer is provided in a patterned form.

The structure of the transfer sheet is basically as described above, but as further needed, each layer may be provided as follows.

#### Solvent-Volatizing-Type Resin Layer

Prior to providing a layer which comes in direct contact with the protective layer, such as a thin metal film layer, ~~a solvent-volatizing-type resin layer, such as a thermoplastic resin layer,~~ may be provided between ~~that layer and the curable layer.~~

A resin with good adhesion to the next thin metal film layer should be selected for the solvent-volatizing-type resin. /546

#### Adhesive Layer

~~The adhesive layer is used when the adhesiveness to the thin metal film layer (or another supplemental layer) and the object to be transferred is to be improved; generally, a heat-sensitive adhesive may be used, and a known resin may be used as the ingredient.~~

## Transfer Method

By transferring the transfer sheet of this invention onto the object to be transferred in a proper method, and subsequently curing the transferred protective layer completely by irradiating it with ionizing radiation, a film perfectly cured on the surface of the object to be transferred can be manufactured. At this time, the releasable sheet may be peeled and then irradiated, peeled after irradiation, or the like.

A ① thermal transfer method in which transfer of the object to be transferred along with the protective layer is performed by subjecting the thin metal film layer (or with another layer which is provided by laminating it on the thin metal film layer, as the case may be) to thermocompression bonding by heating it, a ② solvent-activating transfer method performed by interposing a solvent or activating liquid comprising the solvent solution of the resin between the transfer sheet and the object to be transferred, a ③ transfer method simultaneous to molding in which the transfer sheet is placed in a mold during extrusion molding and transfer is performed simultaneous to molding by using the heat and pressure of the extruded resin, and the like may be exemplified as examples of the transfer method.

## Object to be Transferred

Various objects can be used for the object to be transferred while performing the transfer using the transfer sheet with a curable protective layer of this invention, such as the following objects: ① paper, such as bleached kraft paper, titanium paper, linter paper, cardboard, and



gypsum board; ② plastic films, such as polyethylene film, polypropylene film, polyvinyl chloride film, polyvinylidene chloride film, polyvinyl alcohol film, polyethylene terephthalate film, polycarbonate film, nylon film, polystyrene film, ethylene-vinyl acetate copolymer film, ethylene vinyl alcohol copolymer film, and ionomer films; ③ wood bases, such as wood, plywood, and particle board; ④ gypsum-based base materials, such as gypsum board and gypsum slag board; ⑤ fiber cement boards, such as pulp cement board, cotton cement board, and wood chip cement board; ⑥ metal foil or sheet, such as GRC, concrete, iron, aluminum and copper; composites of the each of the raw materials in ① to ⑥ above.

Or, various molded products can be used as the object to be transferred. The raw material of the molded product can be overlapped on the above-mentioned cosmetic base materials, but the following objects can be exemplified for the raw material of the molded product.

Plastic molded products comprising an AAS resin, ABS resin, ACS resin, amino resin, cellulose resin, such as cellulose acetate-cellulose and acetate-butyrate-ethyl cellulose, allyl resin, ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer resin, MBS resin, methacrylstyrene copolymer, nitrile resin, phenolic resin, polyamide resin, polyallylate resin, polycarbonate resin, polybutadiene resin, polybutylene terephthalate resin, polyethylene resin, polyethylene terephthalate resin, polymethyl methacrylate resin, polypropylene resin, polyphenylene oxide resin, polystyrene resin, AS resin, polyurethane resin, polyvinyl chloride resin, acryl-modified

polyvinyl chloride resin, unsaturated polyester resin, etc.

Extrusion molded products comprising a metal, such as iron, aluminum, copper and stainless steel.

In order to transfer the transfer sheet onto a plastic molded product from among those mentioned above, there are also methods in which it is transferred to a molded product that has already been molded, but there is also the aforesaid transfer method simultaneous to molding in which it is transferred while manufacturing the molded product.

A pretreatment suitable for the raw material of the surface of the object to be transferred may be carried out, as needed, on the transfer surface of these objects to be transferred, such as primer treatments, pretreatments for ensuring [misspelled in source as 'reference no.'], adhesiveness, such as corona treatments, backing color adjustment methods by means of coating or the like, filler treatments, and treatments for prevent alkalis from effusing into alkaline base materials, such as /547 cement.

#### (Advantages of the Invention)

According to this invention, since the protective layer on the transfer sheet is half-cured, the heat resistance is higher than in the uncured state, and the flow of the protective layer owing to the heat applied during the transfer, and any unnecessary deformation may be prevented. Therefore, because the transfer is done without affecting the thin metal film layer, the luster of the thin metal film layer is not reduced after the transfer.

Moreover, a perfectly cured protective layer can be made by irradiating ionizing radiation on it after the transfer.

(Practical Examples)

A polyester film (Rasuart [as transliterated] available from Reiko Co., Ltd.; thickness: 25  $\mu\text{m}$ ) was used as the releasable film, a solution in which a melamine acrylate-based UV curing resin (trade name: Yupimer LZ-075 available from Mitsubishi Kasei K.K.) was diluted with methyl ethyl ketone was coated on one side thereof by gravure coating, dried with 100°C hot air to solidify the film (coated thickness: 6  $\mu\text{m}$ ), and then a urethane-based resin paint (available from Showa Ink Ind. Co., Ltd.) was coated as the solvent-volatizing-type ['type' is misspelled in source] resin film in a gravure coating method so that it was 1  $\mu\text{m}$  thick.

The 2-layer coated polyester film was passed below a high-pressure mercury lamp (160 W/cm, not ozone-free) so that it was irradiated with UV rays from the side that is not to be coated at a rate of 30 m/min., and a coat of the above-mentioned UV ray-cured resin was half-cured.

Aluminum was formed in the shape of a thin film so that the thickness was 500Å in a vacuum vapor deposition method, and an acrylic-based heat-sensitive adhesive (available from Showa Ink Ind. Co., Ltd.) was further coated on the aluminum thin film to a thickness of 2  $\mu$ .

The resulting transfer sheet was transferred onto an AS board using a hot roller with a 200°C surface temperature, and the polyester film was peeled off after the transfer.

The transfer face of the AS board was subsequently irradiated with UV rays for 5 seconds by using a high-pressure mercury lamp (not ozone-free,

80 w/cm), and a protective layer was cured completely.

The metal luster of the thin metal film layer of the resulting molded product was excellent, and it was not scratched even when it was rubbed with #0000 steel wool.

For comparison purposes, a transfer sheet manufactured in the same way as the transfer sheet used above and left uncured without performing half-curing of the protective layer was used, but the metal luster disappeared after the transfer.